

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 63/15	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/18152 (43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00197</p> <p>(22) 国際出願日 1994年2月9日 (09. 02. 94)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"><tr><td>特願平5/47371</td><td>1993年2月12日 (12. 02. 93)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平5/47372</td><td>1993年2月12日 (12. 02. 93)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平5/190869</td><td>1993年7月2日 (02. 07. 93)</td><td>JP</td></tr></table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>廣瀬紀之 (HIROWATARI, Noriyuki) (JP/JP) 大野裕康 (OHNO, Hiroyasu) (JP/JP) 島本健治 (SHIMAMOTO, Kenji) (JP/JP) 〒740 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 牧野逸郎 (MAKINO, Itsuro) 〒545 大阪府大阪市阿倍野区昭和町2丁目3番3号 ファミリー産業第三ビル Osaka, (JP)</p>		特願平5/47371	1993年2月12日 (12. 02. 93)	JP	特願平5/47372	1993年2月12日 (12. 02. 93)	JP	特願平5/190869	1993年7月2日 (02. 07. 93)	JP	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> <p>請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p>
特願平5/47371	1993年2月12日 (12. 02. 93)	JP									
特願平5/47372	1993年2月12日 (12. 02. 93)	JP									
特願平5/190869	1993年7月2日 (02. 07. 93)	JP									

(54) Title: METHOD OF PURIFYING AROMATIC DICARBOXYLIC ACID

(54) 発明の名称 芳香族ジカルボン酸の精製方法

(57) Abstract

A method of purifying an aromatic dicarboxylic acid by purifying an aqueous solution of an organic amine salt of a crude aromatic dicarboxylic acid and thermally degrading the amine salt into a high-purity aromatic dicarboxylic acid.

(57) 要約

粗製の芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液を精製し、次いで、上記アミン塩を熱分解して、高純度芳香族ジカルボン酸を得ることを特徴とする芳香族ジカルボン酸の精製方法が提供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

芳香族ジカルボン酸の精製方法

5 技 術 分 野

本発明は、芳香族ジカルボン酸の精製方法に関し、詳しくは、芳香族ジカルボン酸をその有機アミン塩を経由して、精製し、高純度芳香族ジカルボン酸を回収することができる芳香族ジカルボン酸の精製方法に関する。

10 背 景 技 術

従来、資源の再利用を図ると共に、環境を保護する観点から、種々の樹脂製品について、その回収と再利用が実用化されており、又は実用化のために研究されている。芳香族ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸を構成単位として含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等や、或いはナフタレンジカルボン酸を構成単位として含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート樹脂等についても、それを加水分解して、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを回収することが行なわれている。しかし、一般に、ポリエステル樹脂の成形品を加水分解し、それより芳香族ジカルボン酸を回収すれば、多くの場合、成形品が着色剤を含有することから、そのようにして回収した芳香族ジカルボン酸は、樹脂の製造のための原料として再利用するには、精製することが必要である。

ここに、芳香族ジカルボン酸のなかでも、ポリエステル樹脂の代表的な原料であるテレフタル酸は、高い温度においても、蒸気圧が低いので、蒸留によって精製することが、事実上、不可能である。更に、テレフタル酸は、殆どの溶媒によく溶解しないので、再結晶による精製も困難である。

しかしながら、テレフタル酸を含め、一般に、芳香族ジカルボン酸は、水

溶性の塩を形成する。そこで、芳香族ジカルボン酸を水溶性の塩とすることによって、その水溶液を活性炭等の吸着剤を用いる脱色や、その水溶液から芳香族ジカルボン酸塩を再結晶させる等の通常の精製手段によって、芳香族ジカルボン酸塩を精製することができる。

- 5 従来、粗製のテレフタル酸を精製する方法としては、特公昭44-20616号公報に記載されているように、テレフタル酸にアンモニアを反応させて、テレフタル酸ジアンモニウム塩とし、その水溶液を脱色処理し、次いで、90～95℃の温度に加熱して、上記ジアンモニウム塩を分解し、テレフタル酸モノアンモニウム塩として析出させ、これを濾過し、次いで、モノアンモニウム塩を200～210℃というような高い温度に加熱して分解して、
10 高純度テレフタル酸を遊離させ、これを回収する方法が知られている。しかし、このような従来の方法によれば、テレフタル酸モノアンモニウム塩を分解させるために、上記のような高い温度を必要とすることから、工業的な実施には不利である。
- 15 同様に、特開昭46-1369号公報にも、粗製のテレフタル酸やイソフタル酸のジアンモニウム塩の水溶液を還元処理した後、その水溶液を所定の温度に加熱して、ジアンモニウム塩をモノアンモニウム塩に変え、高純度のモノアンモニウム塩として沈澱させ、このようにして得られた沈澱を加熱して、高純度テレフタル酸又はイソフタル酸を遊離させ、これを回収する方法
20 が記載されている。しかし、この方法も、上記芳香族ジカルボン酸モノアンモニウム塩を分解させるために、200℃以上の高い温度を必要とし、工業的な実施には不利である。

- 25 このように、一般に、粗製の芳香族ジカルボン酸にアンモニウム塩を形成させ、その水溶液に精製処理を施した後、アンモニウム塩を熱分解して、芳香族ジカルボン酸を遊離させ、これを回収して、高純度品を得る従来の方法は、種々の問題を有するうえに、芳香族ジカルボン酸のアンモニウム塩が水に対して大きい溶解度をもたず、高濃度の水溶液を調製することができない

ので、精製効率に劣り、また、アンモニウム塩の分解時に酸アミドが副生し、回収された芳香族ジカルボン酸に混入するおそれもある。

5 本発明者らは、テレフタル酸を含む粗製の芳香族ジカルボン酸の精製における従来の方法の問題を解決するために鋭意研究した結果、粗製の芳香族ジカルボン酸に水溶性の有機アミン塩を形成させ、その水溶液に精製処理を施した後、上記有機アミン塩を熱分解させることによって、アンモニウム塩に比べて、有機アミン塩を低い温度で熱分解させることができ、しかも、その熱分解の際に、実質的に酸アミドの副生なしに、芳香族ジカルボン酸を再生させることができ、かくして、高純度芳香族ジカルボン酸を少ないエネルギー消費にて高収率にて回収することができることを見出して、本発明に至ったものである。

10 従って、本発明は、粗製の芳香族ジカルボン酸から、その有機アミン塩を経由して、酸アミドの副生を実質的に抑え、エネルギー消費を低減して、高純度芳香族ジカルボン酸を高収率にて回収することができる工業的に有利な方法を提供することを目的とする。

発 明 の 開 示

本発明によれば、粗製の芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液を精製し、次いで、上記有機アミン塩を熱分解して、高純度芳香族ジカルボン酸を得ることを特徴とする芳香族ジカルボン酸の精製方法が提供される。

20 特に、かかる本発明の方法は、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを構成単位として含むポリエステル樹脂を有機アミンの存在下に加水分解すると共に、上記芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を形成させ、この有機アミン塩について、上記方法を適用して、高純度芳香族ジカルボン酸を回収するのに有利に用いられる。

25 本発明において、芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸等の単環式芳香族ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカル

ボン酸等の多環式芳香族ジカルボン酸を含み、更に、これらの芳香族ジカルボン酸は、その芳香環上に1又は複数のアルキル基を有していてもよく、ここに、そのアルキル基は、好ましくは、炭素数1～3を有する。特に、本発明においては、芳香族ジカルボン酸は、代表的には、テレフタル酸である。

- 5 本発明において、有機アミンは、要求特性として、芳香族ジカルボン酸と容易に反応して、水溶性の有機アミン塩を形成することと共に、このようにして形成された水溶性の有機アミン塩を比較的低い温度にて熱分解することができて、それによって芳香族ジカルボン酸と有機アミンとを容易に再生することが必要であり、更に、好ましくは、再生した有機アミンを芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を形成する工程に繰り返して用いることができることである。

本発明においては、そのような有機アミンとして、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン及び複素環式アミンのいずれも用いることができる。

- 15 具体的には、脂肪族アミンとしては、例えば、3つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1～4である第3級アミン、好ましくは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン等のトリアルキルアミン、2つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1～4である第2級アミン、好ましくは、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、
20 ジエチルアミン等のジアルキルアミン、アルキル基の炭素数が1～4である第1級アミン、好ましくは、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2級ブチルアミン等を挙げることができる。

- 脂環族アミンとしては、例えば、2つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素
25 数1～4であるN,N-ジアルキルシクロヘキシルアミン、好ましくは、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジイソプロピルアミン等の第3級アミン、アルキル基が炭素数1～4

であるN-アルキルシクロヘキシルアミン、好ましくは、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-イソプロピルシクロヘキシルアミン等のような第2級アミンを好ましい例として挙げることができる。しかし、環上に炭素数1~4、好ましくは、メチル基やエチル基のような低級アルキル基を1つ又は複数有していてもよいシクロアルキルアミン、例えば、シクロヘキシルアミンやシクロペンチルアミン等のような第1級アミンも用いることができる。

また、芳香族アミンとしては、例えば、2つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1~4であるN,N-ジアルキルアニリン、好ましくは、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジブチルアニリン等のN,N-ジアルキルアニリンや、2つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1~4であるN,N-ジアルキルトルイジン、好ましくは、N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジエチルトルイジン等の芳香族第3級アミンを挙げることができる。

複素環式アミンとしては、例えば、2,6-ルチジン、 α -ピコリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン等のピリジン、ピペリジン、ピロリジン及びそれらの誘導体を挙げることができる。

上記したなかでは、特に、脂肪族アミン又は脂環族アミン又はこれらの混合物が好ましい。

本発明において、有機アミンは、前述した要求特性を考慮すれば、強い塩基性と十分な水溶性を備えた芳香族ジカルボン酸塩を形成する能力と共に、好ましくは、繰り返して再利用することができるように、耐熱変色性及び耐熱変質性を有するものである。これらの要求特性のなかで、特に、塩基性を重視すれば、アミノ基を形成する窒素原子に多数の電子供与性の置換基が結合した有機アミンが好ましく、従って、第1級アミンよりも第2級アミンが好ましく、第2級アミンよりも第3級アミンが好ましい。更に、芳香族ジカルボン酸アミン塩の水に対する溶解性が一般に大きく、また、熱分解時に酸

アミドの副生を伴わない点からも、本発明においては、第3級アミンが最も好ましい。

従って、本発明においては、脂肪族アミンのなかでは、特に、第3級アミンであるトリメチルアミンやトリエチルアミンが好ましく、また、脂環族アミンのなかでは、特に、第3級アミンであるN,N-ジメチルシクロヘキシルアミンが好ましい。

本発明においては、粗製の芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液は、例えば、粗製の芳香族ジカルボン酸と小過剰の有機アミンの水溶液とを混合し、必要に応じて加圧下に、加熱攪拌することによって、芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を形成させることによって得ることができる。

このような芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の生成は、既によく知られており、その方法は何ら限定されるものではないが、通常、有機アミンは、芳香族ジカルボン酸に対して、2倍モル以上、好ましくは、2.1倍モル以上を用いる。しかし、通常、3倍モル以下の量で十分である。また、芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を形成させるには、反応温度に特に制限はなく、有機アミン塩が生成する温度であればよい。芳香族ジカルボン酸を小過剰の有機アミンの水溶液と混合し、適宜の温度で攪拌すればよい。通常、反応温度は、0～250℃の範囲の温度にわたってよいが、本発明においては、好ましくは、芳香族ジカルボン酸を小過剰の有機アミンの水溶液と混合し、必要に応じて加圧下に30～110℃の温度で加熱攪拌する。

しかし、後述するように、本発明によれば、ポリエステル樹脂を有機アミンの存在下に加水分解して得られた芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液を出発原料として有利に用いることができ、本発明の方法は、このような粗製の芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液から高純度芳香族ジカルボン酸を回収するのに有用である。

本発明の方法によれば、粗製の芳香族ジカルボン酸の水溶性の有機アミン塩の水溶液を活性炭等のような適宜の吸着剤で処理して精製し、又は芳香族

ジカルボン酸アミン塩の水溶液からそのアミン塩を再結晶する等の通常の精製方法によって、芳香族ジカルボン酸アミン塩を精製する。活性炭による処理を行なうときは、芳香族ジカルボン酸アミン塩を形成させた後に、その水溶液に添加してもよく、また、有機アミンの水溶液中で芳香族ジカルボン酸

5 にそのアミン塩を形成させる際に、反応系に共存させてもよい。

次いで、本発明の方法によれば、このようにして、芳香族ジカルボン酸アミン塩を精製した後、その水溶液を加熱して、アミン塩を熱分解して、芳香族ジカルボン酸を遊離させ、析出させ、濾過等の通常的手段によって回収する。ここに、その熱分解温度は、50℃～180℃、好ましくは、90～1

10 50℃の範囲の温度である。

エチレングリコールのようなアルキレングリコールは、本来、ポリエステル樹脂の加水分解によって、芳香族ジカルボン酸と共に生成する成分であるが、本発明においては、芳香族ジカルボン酸有機アミン塩の水溶液にそのようなアルキレングリコールを加えることは、その水溶液の還流温度を高めて、

15 有機アミン塩の分解効率を高めるので、高純度芳香族ジカルボン酸の収率を改善するのに有用である。

アミン塩の熱分解に際しては、有機アミンが酸化されやすいので、熱分解雰囲気中に酸素のような酸化性気体が存在することは好ましくない。本発明によれば、アミン塩の熱分解は、窒素、アルゴン、ヘリウム等のような不活性ガスや、又は水素、低級炭化水素ガス等のような還元性ガスの雰囲気中で行なうことが好ましい。上記不活性ガスと還元性ガスとの混合物の雰囲気も用いることができる。更に、本発明によれば、過熱水蒸気を含むスチームの雰囲気中に行なうことも好ましい。ここに、スチームは、温度100～200℃、圧力1～15.3気圧にわたってよい。

20

特に、本発明によれば、芳香族ジカルボン酸アミン塩を含む水溶液を精製した後、その水溶液から水（と、もしあれば、アルキレングリコールと）を留去して濃縮し、得られた残渣に過熱水蒸気を含むスチームを吹き込み、加

25

熱し、アミン塩を熱分解しつつ、生成した有機アミンを水と共に留去すれば、芳香族ジカルボン酸が析出する。これを水洗し、乾燥すれば、直ちに高純度芳香族ジカルボン酸を得ることができる。

5 本発明によれば、前述したように、耐熱変色性及び耐熱変質性を有する有機アミンを用いれば、有機アミン塩の熱分解によって再生した有機アミンを有利に芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の形成のために、繰返し用いることができる。

10 本発明による芳香族ジカルボン酸の精製方法は、特に、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを構成単位として含むポリエステル樹脂、代表的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂を加水分解し、これから高純度テレフタル酸と、必要に応じて、高純度アルキレングリコールを回収するのに有用である。

15 ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを構成単位として含み、ここに、上記芳香族ジカルボン酸としては、前述したように、テレフタル酸、イソフタル酸等の単環式芳香族ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多環式芳香族ジカルボン酸を含み、更に、これらの芳香族ジカルボン酸は、その芳香環上に1又は複数のアルキル基を有していてもよく、ここに、そのアルキル基は、好ましくは、炭素数1～3を有する。特に、本発明においては、芳香族ジカルボン酸は、
20 代表的には、テレフタル酸である。

また、アルキレングリコールとしては、代表的にエチレングリコール又はブチレングリコールを挙げることができる。

従って、本発明においては、代表的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂や、或いはポリエチレンナフタレンジカルボキシレート樹脂等をポリエステル樹脂として好ましく用いることができる。

- 本発明によれば、そのようなポリエステル樹脂を前述したような有機アミンを加水分解助剤として用いて、ポリエステル樹脂を有機アミンの水溶液中で加熱して加水分解すると共に、上記芳香族ジカルボン酸の水溶性アミン塩を形成させ、そのような水溶性アミン塩を含む水溶液を前述したようにして
- 5 精製し、アミン塩を熱分解させることによって、高純度芳香族ジカルボン酸を回収することができる。

高純度芳香族ジカルボン酸を回収した後の母液は、アルキレングリコールを含んでおり、必要に応じて、蒸留等の通常的手段によって、母液から高純度アルキレングリコールを回収することができる。

- 10 上記ポリエステル樹脂の加水分解は、通常、加圧下に有機アミンの存在下に、ポリエステル樹脂を100～250℃の範囲の温度、好ましくは150～210℃の範囲の温度に加熱することによって行なう。このような加水分解によって、通常、生成した芳香族ジカルボン酸は、同時に、アミン塩を形成する。
- 15 このようにして、ポリエステル樹脂を加水分解させ、有機アミン塩とし、これを熱分解して、芳香族ジカルボン酸を再生させ、これを回収した後の母液は、アルキレングリコールを含んでいる。そこで、先ず、通常、常圧下に95～110℃の温度で母液から水を留去して、濃縮し、次いで、濃縮物を減圧蒸留することによって、高純度のアルキレングリコールを回収すること
- 20 ができる。上記濃縮物の減圧蒸留は、アルキレングリコールがエチレングリコールであるとき、通常、温度70～180℃、圧力5～100 mmHgの範囲で行なう。特に高沸点のグリコール類を回収する場合には、更に、減圧度を高めて、グリコール類の変質を防止することが有用である。

25 産業上の利用可能性

以上のように、本発明による粗製の芳香族ジカルボン酸の精製方法によれば、有機アミン塩を経由するので、アンモニウム塩を経由する従来の精製方

法に比べて、低い温度で、しかも、酸アミド等の望ましくない副生物を実質的に生じることなしに、熱分解させて、効率的に且つ高収率にて、工業的に有利に高純度の芳香族ジカルボン酸を回収することができる。より詳細には、本発明によれば、テレフタル酸ジアミン塩の水溶液を加熱還流して、その有機アミン塩を分解し、テレフタル酸を回収するために、従来のアンモニウム塩を用いる方法に比べて、熱量の所要量をテレフタル酸当りにてほぼ半減することができる。また、所要時間も、約2/3に低減することができる。

更に、本発明の方法によれば、有機アミンを殆ど消費することなく、芳香族ジカルボン酸のアミン塩の形成のために、循環して再利用することができ、また、アンモニアを用いる従来の方法と異なって、有機アミンの大気中への散逸や、或いは排水中への逸失を殆ど生じない所謂クローズド・システムを容易に構成することができる。

更に、本発明に従って、有機アミン塩を助剤として用いて、ポリエステル樹脂を加水分解し、それに続いて、精製処理することによって、従来のアンモニアを用いる方法に比べて、より低い温度とより低い圧力の下でポリエステル樹脂を加水分解することができ、効率よく、高収率にて、高純度芳香族ジカルボン酸を回収することができ、しかも、ポリエステル樹脂がアルキレングリコール単位としてエチレングリコールを有する場合には、ジエチレングリコールの副生を抑えて、高純度のエチレングリコールをも、容易に高収率にて工業的に有利に回収することができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

25 実施例 1

ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる清涼飲料水用の緑色のボトルの細碎品96.0 gを加水分解することによって得られたテレフタル酸83.0 g

(0.5 モル)、トリメチルアミン水溶液 (濃度 30 重量%) 216.3 g (トリメチルアミン 1.1 モルを含有する。) 及びエチレングリコール 31.0 g (0.5 モル) からテレフタル酸トリメチルアミン塩の水溶液を形成させ、このアミン塩の水溶液に活性炭 5 g を加えて、常圧下、室温で 15 分間撹拌した。

水溶液から活性炭を濾別し、得られた無色の濾液を 3 時間にわたって、窒素の流通させながら、常圧下、温度約 100℃ にて加熱還流した。この後、析出物を濾取し、これを水洗し、乾燥して、純度 99.9% の無色のテレフタル酸 79.3 g を得た。回収率は 95.5% であった。

得られた上記テレフタル酸 7.5 g を 2 規定水酸化カリウム水溶液 50 ml に溶解させ、波長 340 nm 及び 400 nm における透過率 (以下、アルカリ透過率という。) を測定したところ、市販の高純度テレフタル酸のアルカリ透過率と同じであった。

上記テレフタル酸トリメチルアミン塩の熱分解によって遊離したトリメチルアミンは、別の粗製テレフタル酸のトリメチルアミン塩の形成のために再利用することができた。

実施例 2

ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる清涼飲料水用の緑色のボトルの細碎品 96.0 g を加水分解することによって得られたテレフタル酸 83.0 g (0.5 モル)、2,6-ルチジン 117.7 g (1.1 モル)、エチレングリコール 31.0 g (0.5 モル) 及び水 749 g からなる混合物を 40℃ に加熱して、テレフタル酸の 2,6-ルチジン塩の水溶液とし、これに活性炭 5 g を加えて、常圧下、40℃ で 30 分間撹拌した。

水溶液から活性炭を濾過し、除去して、無色の濾液を得た。この濾液から常圧下、窒素を流通させながら、温度 97~110℃ にて水-ルチジン (650 g) を留去した後、析出物を濾取し、水洗し、乾燥して、純度 99.9% の無色のテレフタル酸 78.6 g を得た。回収率は 94.7% であった。

実施例 3

ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる清涼飲料水用の緑色のボトルの細碎品を加水分解することによって得られたテレフタル酸 83.0 g (0.5 モル) とトリメチルアミン水溶液 (濃度 30 重量%) 216.3 g (トリメチルアミンを 1.1 モル含有する。) からテレフタル酸トリメチルアミン塩の水溶液を調製し、このアミン塩の水溶液に活性炭 5 g を加えて、常圧下、室温で 15 分間攪拌した。

水溶液から活性炭を濾別し、得られた無色の濾液を常圧下、窒素を流通させながら、5 時間にわたって、約 100℃ の温度で加熱還流した。この後、析出物を濾取し、これを水洗し、乾燥して、純度 99.9% の無色のテレフタル酸 52.2 g を得た。回収率は 62.9% であった。

このようにして回収されたテレフタル酸のアルカリ透過率は、市販の高純度テレフタル酸のアルカリ透過率と同じであった。

比較例 1

粗製のテレフタル酸 83.0 g (0.5 モル)、アンモニア水 (濃度 25 重量%) 200 g、エチレングリコール 31.0 g (0.5 モル) 及び水 600 g を 50℃ に加熱して、テレフタル酸アンモニウム塩の水溶液とし、これに活性炭 5 g を加えて、常圧下、50℃ で 30 分間攪拌した。

水溶液から活性炭を濾過し、除去して、無色の濾液を得た。この濾液を窒素を流通させながら、約 100℃ の温度にて加熱下に 5 時間還流した後、これに水 1000 g を加え、攪拌しながら放冷し、かくして得られた固形物を濾過し、水洗し、乾燥して、無色のテレフタル酸 22.4 g を得。回収率は 27.0% であった。

上記固形物を濾過して得た濾液と洗液とを硫酸で酸性にし、析出した固形物を濾過し、水洗し、乾燥して、テレフタル酸 59.7 g を得た。回収率は 71.9% であった。

上記結果から、テレフタル酸アンモニウム塩の水溶液を 5 時間にわたって

還流した後も、テレフタル酸は、アンモニウム塩として、濾液と洗液中に残存していたことが示される。

実施例 4

ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる清涼飲料水用の緑色のボトルの
5 細砕品を加水分解することによって得られた粗製テレフタル酸 83.0 g (0.5 モル)、トリメチルアミン水溶液 (濃度 30 重量%) 216.3 g (トリメチルアミン 1.1 モルを含有する。) 及びエチレングリコール 193.7 g (3.1 モル) とを常温にて混合して、テレフタル酸トリメチルアミン塩の水溶液を調製し、このアミン塩の水溶液に活性炭 5 g を加えて、常圧下、室温で 1
10 5 分間攪拌した。

上記アミン塩の水溶液から活性炭を濾別し、得られた無色の濾液から常圧下で水を留去した。得られた残渣中に温度 135℃、圧力 3 気圧のスチームを 130 g/時の割合で吹き込みながら、2 時間にわたって、水と共にトリメチルアミンを留去した。

15 得られた析出物を濾取し、これを水洗し、乾燥して、純度 99.9% の無色のテレフタル酸 80.6 g を得た。回収率は 97.0% であった。

得られた上記テレフタル酸のアルカリ透過率は、市販の高純度テレフタル酸のアルカリ透過率と同じであった。

アミン塩の水溶液から回収したトリメチルアミン水溶液は、その濃度を所要値に調節した後、テレフタル酸のアミン塩を形成させるのに、再使用することができた。
20

請 求 の 範 囲

1. 粗製の芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液を精製し、次いで、上記アミン塩を熱分解して、高純度芳香族ジカルボン酸を得ることを特徴とする芳香族ジカルボン酸の精製方法が提供される。
- 5 2. 有機アミンが3つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1～4であるトリアルキルアミンであることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
3. トリアルキルアミンがトリメチルアミンであることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
- 10 4. 有機アミンが2つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数1～4であるジアルキルアミンであることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
5. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を50～180℃の温度で熱分解させることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
- 15 6. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を不活性ガス、還元性ガス又はスチームの雰囲気下に熱分解させることを特徴とする請求項4記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
7. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液から水を留去した後、上記有機アミン塩の水溶液にスチームを吹き込み、上記有機アミン塩を熱分解させながら、水と共に上記有機アミンを留去し、残渣として、芳香族ジカルボン酸を得ることを特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
- 20 8. 有機アミンがトリメチルアミンであることを特徴とする請求項7記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
9. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の水溶液を活性炭にて精製すること
- 25 を特徴とする請求項1記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
10. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を熱分解させ、遊離した芳香族ジカルボン酸を濾過し、回収すると共に、再生した上記有機アミンの一部又は

全部を芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩の形成工程に循環させ、再利用することを特徴とする請求項 1 記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。

- 1 1. 芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとを構成単位として含む
ポリエステル樹脂を有機アミンの存在下に加水分解し、上記芳香族ジカルボ
5 ン酸の水溶性の有機アミン塩を形成させ、このアミン塩を精製し、次いで、
これを熱分解して、高純度芳香族ジカルボン酸を回収することを特徴とする
芳香族ジカルボン酸の精製方法。

- 1 2. 芳香族ジカルボン酸の有機アミン塩を 50～180℃の温度で熱分解
させることを特徴とする請求項 1 1 記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。
10 1 3. 有機アミンが 3 つのアルキル基がそれぞれ独立に炭素数 1～4 である
トリアルキルアミンであることを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 記載の芳香
族ジカルボン酸の精製方法。

- 1 4. 有機アミンがトリメチルアミンであることを特徴とする請求項 1 1 乃
至 1 3 いずれかに記載の芳香族ジカルボン酸の精製方法。

15

20

25